



EESTI MAAÜLIKOOL
Metsandus- ja maaehitusinstituut

Raina Varep

**RASKMETALLIDE AKUMULATSIOON SÖÖGISEENTES HARILIK
KIVIPURAVIK (*BOLETUS EDULIS*), HARILIK KUKESSEEN
(*CANTHARELLUS CIBARIUS*), ARUŠAMPINJON (*AGARICUS
CAMPESTRIS*) JA SUUR SIRMIK (*MACROLEPIOTA PROCERA*)**

**ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN EDIBLE MUSHROOMS
BOLETUS EDULIS, *CANTHARELLUS CIBARIUS*, *AGARICUS
CAMPESTRIS* AND *MACROLEPIOTA PROCERA***

Bakalaureusetöö
Loodusvarade kasutamise ja kaitse õppekava

Juhendajad Triin Varvas *MSc*
 Irma Zettur *MSc*

Tartu 2017

SISUKORD

LÜHENDID JA MÕISTED	5
SISSEJUHATUS.....	6
1. RASKMETALLID LOODUSKESKKONNAS.....	8
1.1 Raskmetallide üldiseloostus	8
1.1.1 Elavhõbe ja selle biotoime	9
1.1.2 Kaadmium ja selle biotoime.....	11
1.1.3 Plii ja selle biotoime	11
1.1.4 Arseen ja selle biotoime	12
2. RASKMETALLIDE AKUMULEERUMINE SEENTES	14
2.1 Seente bioakumulatsioon.....	14
2.2 Mükoriisaseened.....	15
2.2.1 Harilik kivipuravik (<i>Boletus edulis</i>).....	16
2.2.2 Harilik kukeseen (<i>Cantharellus cibarius</i>)	16
2.3 Saprotroofsed seened.....	17
2.3.1 Arušampinjon (<i>Agaricus campestris</i>).....	17
2.3.2 Suur sirmik (<i>Macrolepiota procera</i>)	18
3. MATERJAL JA METOODIKA	19
4. ARUTELU	20
4.1 Elavhõbeda akumulatsioon	21
4.2 Kaadmiumi akumulatsioon	23
4.3 Plii akumulatsioon.....	26
4.4 Arseni akumulatsioon.....	28
KOKKUVÕTE.....	30
SUMMARY	31
KASUTATUD ALLIKAD.....	33

LÜHENDID JA MÕISTED

ppm – miljondik osa

ppb – miljardik osa

bioakumulatsioon – püsivate ja /või keemiliselt organismi kudedega seonduvate ainete kuhjumine (kogunemine) organismis, põhjustades ohtu tervisele

biomagnifikatsioon - biovõimendus, biosuurenemine – bioakumulatsiooni etapp, milles kahjulike kehavõõraste ainete (nt. raskmetallid, DDT, dioksiinid) sisaldus toiduahelajärjestikuste organismide kudedes suureneb. Selle tulemusena on suurim kahjulike ainete sisaldus toiduahela tipus olevas kiskjas

SISSEJUHATUS

Looduslikult kasvavad söögiseened on populaarne toit paljudes maades (Garcia *et al.* 2009, Melgar *et al.* 2009, Falandysz *et al.* 2014). Loodusest seente korjamine ja toiduks tarvitamine on populaarne tegevus maailma erinevates riikides, sealhulgas Eestis. Samuti on teada, et raskmetallid, mis akumulatuuruvad organismidesse, eriti kõrgematesse seentesse, põhjustavad tõsiseid probleeme keskkonnas (Širic *et al.* 2016).

Ulatuslikke uuringuid mikroelementide, peamiselt raskmetallide esinemisest kõrgemates seentes ja suurseentes, on läbi viidud alates 1970. aastatest (Kalac, Svoboda 2000). Nendel uuringutel on olnud peamiselt kaks eesmärki: seente viljakehade sõeluuring keskkonnasaaste bioindikaatorina ja mikroelementide akumulatsioon söödavatel liikidel (Kalac, Svoboda 2000). Uuringute käigus on tuvastatud, et paljud looduslikud seeneliigid akumulatuurivad suurtes kogustes mikroelemente, sealhulgas inimesele kahjulikke raskmetalle, eriti kaadmiumi, pliid ja elavhõbedat (Kalac, Svoboda 2000, Melgar *et al.* 2014) ning arseeni (Melgar *et al.* 2014), nii saastatud kui saastamata (Isildak *et al.* 2007) kasvukohtades. Kõrge metalliühendite kontsentratsioon söögiseentes on aga tuntud krooniliste mürgistuste allikaks (Melgar *et al.* 2009).

Käesolev bakalaureusetöö on kirjandusel põhinev, töö eesmärgiks on uurida nelja inimesele ohtlikult toksilise metalli elemendi: kaadmiumi, plii, elavhõbedat ja arseeni akumulatsiooni Euroopas, sealhulgas Eestis, looduslikult kasvavates söögiseentes. Kasutatud on erinevate Euroopa riikide teadusartikleid, mis on avaldatud ajavahemikus 2000-2016.

Vaadeldavateks seeneliikideks on valitud erineva ökoloogiaga söögiseened: harilik kivi puravik (*Boletus edulis*) ja harilik kukeseen (*Cantharellus cibarius*) mükoriisete seeneliikide esindajatena ning arušampinjon (*Agaricus campestris*) ja suur sirmik (*Macrolepiota procera*) saprotroofsete seeneliikidena. Eesmärgist lähtuvalt on püstitatud järgnevad uurimisülesanded:

- anda ülevaade elavhõbedat, kaadmiumi, plii ja arseeni kontsentratsiooni tasemest eelmainitud söögiseentes;

- võrrelda mükoriisaseente raskmetallide akumulatsioonitaset saprotroofsete seeneliikidega;
- anda ülevaade raskmetallide kontsentratsioonide erinevusest sõltuvalt seene kasvukeskonna saastatuse tasemest.

Bakalaureusetöö esimeses peatükis antakse ülevaade vaatluse all olevast neljast raskmetallist ja nende biotoimest. Töö teises peatükis kirjeldatakse uuritavaid seeneliike ja seente bioakumulatsioonivõimet. Kolmandas peatükis antakse ülevaade töös kasutatavatest materjalidest ja metoodikast. Neljandas peatükis tehakse ülevaade saadud tulemustest.

1. RASKMETALLID LOODUSKESKKONNAS

1.1 Raskmetallide üldiseloostus

Raskmetallide hulka kuuluvad metallid (ja metalli sarnased elemendid), mille tihedus on suurem kui 5 g/cm^3 , aatomnumber üle 20, ning on toksilised või mürgised madalatel kontsentratsioonidel (Gakwisiri *et al.* 2012). Raskmetallide mõju organismidele sõltub aine kontsentratsioonist. Kõrged kontsentratsioonid põhjustavad toksilisust (Abbas *et al.* 2014, Sparks 2000) ja seda seostatakse eelkõige keskkonna saastumisega, kuna neil on omadus akumulieruda erinevates biosfääri osades. Raskmetallid ei lagune mikrobioloogiliste ega keemiliste protsesside tagajärjel ning seetõttu püsib nende sisaldus (näiteks mullas) pika aja jooksul muutumatuna (Abbas *et al.* 2014, Wuana, Okieinem 2001).

Levinumad raskmetallid on arseen (As), kaadmium (Cd), koobalt (Co), kroom (Cr), vask (Cu), elavhõbe (Hg), mangaan (Mn), nikkel (Ni), plii (Pb), tina (Sn) ja tallium (Tl). Erinevates tööstustes on kõrvalproduktiks raskmetalle sisaldavad jäätmed, mille keskkonda sattumine on suureks ohuks nii ökosüsteemidele kui inimestele. Probleemseid raskmetalle on kolme liiki: 1) toksilised metallid (Hg, Cr, Pb, Zn, Ni, Cd, As, Co, Sn, jne.) 2) väärismetallid (Pd, Pt, Ag, Ru, jne.) 3) radionukleiidid (U, Th, Ar, Am, jne.) (Wang, Chen 2009). Mõned nendest elementidest (Cu, Co, Mn, Cr) on inimesele väikeses koguses vajalikud, näiteks ainevahetuses. Enamik raskmetalle on organismile ka väga väikestes kogustes kahjulikud, olles kantserogeense või mürgise mõjuga (Alluri 2007, Dembiras 2001, Karik 2001:10), eriti ohtlikud on elustikule plii, kaadmium, elavhõbe (Piire ületav 2004:52) ja arseen (Karik, Truus 2003).

Raskmetalle satub keskkonda loodusprotsesside tagajärjel - tuuleerosiooni tõttu mulla pinnalt, vulkaanilise tegevuse tagajärjel ja ookeanidest meresooladena (Dembiras 2001). Peamised inimtekkelised raskmetallide allikad on metallitööstus (sh kaevandamine ja maakide töötlemine), fossiilsete kütuste põletamine, raskmetalle sisaldavad tooted, jäätmete ümbertöötlemine ja põletamine, väetiste tootmine ja kasutamine (Abbas *et al.* 2014).

Raskmetallidest on järgmistes alapeatükkides käsitletud lähemalt elavhõbedat, kaadmiumi, pliid ja arseeni. Põhjuseks on nende laialdane kasutus, levik, kõrge reaktiivsus ja toksilisus. Kokkuvõtvalt on nende raskmetallide leidumine ja toime välja toodud tabelis 1.

Tabel 1. Raskmetallid, peamised allikad ja nende mõju inimese tervisele (Reena *et al.* 2011)

Raskmetall	Peamised allikad	Toime	Lubatud tase mg/kg
Elavhõbe	metallikaevandamine ja töötlemine, kütuse ja prügi põletamine, patareid, laboriseadmed, elektrodid, päevavalguslambid, fungitsiidide ja pestitsiidide kasutamine	närvisüsteemi, erütrotsüütide, neerude kahjustused	0,01
Kaadmium	metallurgia, prügi põletamine, plastiku tootmine ja ümbertöötlemine, akud, mineraalväetiste ja fungitsiidide kasutamine, heitveed	kahjustab maksa, neere, pankreast, kopse, meeste suguelundeid, soodustab luuvigastuste tekkimist kuna häirib kaltsiumi ja D-vitamiini metabolismi, häirib vereloomet	0,01
Plii	transport, värviline metallurgia, fossiilsete kütuste põletamine, akud, keraamika, kosmeetika	närvisüsteemi, seedeelundkonna, vereloome häired, aneemia, neeruhaigused, mälu nõrgenemine, kõrge vererõhk, vaimsete võimete langus, agressiivne käitumine	0,1
Arseen	fossiilkütuste põletamine, pestitsiidide ja fungitsiidide kasutamine, metallisulatusahjud	mürgistus, mille tagajärjel tekib halvatus, lihaste krampid, teadvuse kadu, kooma, surm	0,02

1.1.1 Elavhõbe ja selle biotoime

Elavhõbe on perioodilisussüsteemi II B-rühma element, aatomnumbriga 80, hõbedane vedel raskmetall (ainus toatemperatuuril vedel metalliline lihtaine).

Elavhõbe eksisteerib kolmes põhimõtteliselt erinevas vormis (Tchounwou *et al.* 2014, Zahir *et al.* 2005):

1. elementaarne elavhõbe (Hg^0), mis absorbeeritakse auruna, toime avaldub kesknärvisüsteemi vigastustes;
2. anorgaaniline hõbe (Hg ja Hg^2) elavhõbedasoolana, mis imendub halvasti, imendunud osa aga põhjustab neerude kahjustusi;
3. orgaaniline elavhõbe (R-Hg), mille R tähistab põhiliselt kas metüül-, etüül- või fenüülrühma – kergestiimenduv, lipiidlahustuv akumulereerudes erütrotsüütides ja kesknärvisüsteemis. Metüülelavhõbeda ühendid on elusorganismidele eriti mürgise ja toksilise toimega.

Elavhõbedat satub keskkonda mullast, ookeanidest ja vulkaanilisest tegevusest ja antropogeense tegevuse tagajärjel 7527 Mg aastas (Pirrone *et al.* 2010). Antropogeense tegevuse allikatena on suurimad saastajad kinaveri (elavhõbedat sisaldav mineraal) kaevandamine ja töötlemine, kütuse ja prügi põletamine, krematooriumid (hambaploommides sisalduva Hg tõttu), elavhõbedat sisaldavate fungitsiidide kasutamine ja samuti mitmete elavhõbedasisaldusega toodete kasutamine (laboriaparatuur, elektroodid, päevavalguslambid, jne.) (Pirrone *et al.* 2010, Tchounwou *et al.* 2014).

Elavhõbedale on iseloomulikud nii akuutne ehk äge kui ka krooniline toime organismile (Püssa 2005, Tchounwou *et al.* 2014), mõlemad on eluohtlike tagajärgedega (Karik, Truus 2003: 338). Ainele on iseloomulik bioakumuleerumine ja biomagnifikatsioon (Melgar *et al.* 2009, Scheulhammer *et al.* 2007, EQS 2005). Uuringutes on tuvastatud, et näiteks fütoplanktonis võib metüülelavhõbeda osakaal üldelavhõbedast olla 15%, kuid toiduahelas ülespoole liikudes osakaal suureneb, olles kalades juba ligikaudu 95% (Watras, Bloom 1992). Elavhõbeda kontsentratsioon merekalades võib samuti biomagnifikatsiooni tulemusena tuhandeid kordi ületada elavhõbeda sisaldust merevees (Püssa 2005: 181).

1.1.2 Kaadmium ja selle biotoime

Kaadmium on perioodilisussüsteemi II B-rühma element, aatomnumbriga 48, plastne hõbevalge raskmetall.

Keskkonnas olev kaadmium pärineb põhiliselt antropogeensest tegevusest, sattudes atmosfääri kaadmiumsulatusahjudest ja kaadmiumi sisaldavate toodete (plastmassid, värvained, kumm, patareid, olmejäätmekäbid, heitveed) töötlemisel või põletamisel; mineraalväetiste ja fungitsiidide kasutamisel (Püssa 2005, Rajeswari, Sailaja 2014, Tchounwou *et al.* 2014). Kaadmium akumuliseerub organismis maksa ja neerudesse, püsides seal väga kaua (poolestusaeg 30-40 aastat). Samuti kahjustab kaadmium pankreast, kopse, meeste suguelundeid; häirib kaltsiumi ja D-vitamiini metabolismi, soodustades omakorda luuvigastuste tekkimist, ka häirib suuresti vereloomet olles aneemia tekkimise soodustaja (Piire ülevaade 2004: 55). Mõningate teadlaste hinnangul on kaadmium 40-50 korda mürgisem kui plii (Abbas *et al.* 2014, Karik 2001:46, Tchounwou *et al.* 2014).

Üheks põhjuseks suurenenud tähelepanu osutamises kaadmiumile kui keskkonnamürgile on happevihmad. Happelistes muldades võib esineda metallielementide mobiilsuse suurenemist, mille tulemusena maapõues satub kaadmium põhjavette. Pinnavee kaudu jõuab kaadmium taimedesse ja taimetoidulistesse loomadesse (Piire ülevaade 2004: 55, Tchounwou *et al.* 2014).

Inimene saab peamise kaadmiumikoguse taimetoidust, eriti palju on seda elementi seentes. Elu käigus suureneb selle elemendi sisaldus inimorganismis kümneid tuhandeid kordi, vastsündinu kehas on kuni 1 µg kaadmium, 50. eluaastaks kuni 50 µg (Karik, Truus 2003: 329).

1.1.3 Plii ja selle biotoime

Plii on perioodilisussüsteemi IV A-rühma element, aatomnumbriga 82, hõbevalge, sinaka läikega raskmetall, milles neelduvad ülihästi nii radioaktiivne kui ka röntgenkiirgus.

Kõige enam satub pliiühendeid keskkonda etüleeritud bensiini kasutamisel, fossiilsete kütuste põletamisel, värvilise metallurgia tööstuses, pliid sisaldavatest toodetest – akud, keraamika ja isegi kosmeetika (Piire ületav 2004: 52, Rajeswari, Sailaja 2014).

Täiskasvanud inimese organismis on ca 130 mg pliid. Plii normaalne sisaldus veres on vahemikus 0,15-0,7 µg/ml, toksilisuse lävikontsentratsiooniks on 0,8µg/ml (Püssa 2005: 183). Plii defitsiit toidus põhjustab organismis rauavaegust. Kuid aktuaalsem on plii puhul tema mürgisus, eriti arvestades pliiühendeid sisaldavate toodete laialdast tarbimist ja pliiühendite akumulereerumist organismis (Karik, Truus 2003: 409).

Plii toksiline toime avaldub närvisüsteemi, seedeelundkonna ja vere loomesüsteemide häiretena (Püssa 2005: 183, Rajeswari, Sailaja 2014). Kroonilise pliimürgistusega kaasneb aneemia, neeruhaigused, kõrge vererõhk, mälu nõrgenemine, vaimsete võimete langus, agressiivne käitumine (Abbas *et al* 2014, Liblik, Karu 2004: 54, Rajeswari, Sailaja 2014, Tchounwou *et al.* 2014).

1.1.4 Arseen ja selle biotoime

Arseen on perioodilisussüsteemi V A-rühma element, aatomnumbriga 33, keemiliselt aktiivne poolmetall.

Arseeni leidub looduses praktiliselt kõikjal, olles keskkonnas üldlevinud element (Ng *et al.* 2003). Merevee arseenisisaldus on madal (2-5 ppb), kuid mereorganismid on üsna arseenirikkad (vetikad sisaldavad tavaliselt 20-170 ppm). Seevastu erinevates muldades on tavaliselt 1-40 ppm arseeni, kuid taimed sisaldavad tavatingimustes arseeni vaid 0,01-2,1 ppm.

Inimkudedes varieerub arseenisisaldus samuti tunduvalt (nt. kopsu- ja maksakoos orienteeruvalt 0,1 ppm ümber, juustes tavaoludes keskmiselt 0,5 ppm, sisaldus üle 3 ppm viitab mürgistusele).

Lihtainena pole arseen mürgine (Karik 2004), kuid kõik arseeniühendid, mis lahustuvad vees või nõrgalt happelistes keskkondades (maomahlas), on väga mürgised ja nii inimestele kui

loomadele kantserogeense toimega (Ng *et al.* 2003). Mürgistust põhjustab juba 5 mg, surmav annus inimese jaoks jääb vahemikku 50–500 mg, tavaliselt räägitakse 100 mg. Arseenimürgistusel puuduvad iseloomulikud tunnused, mille järgi seda ära tunda – enamlevinud kaebused oksendamine, kõhu- ja peavalu, nõrkus ning iiveldus esinevad mitmete haiguste puhul (Karik 2004). Inimorganismi resistentsust arseeni suhtes on võimalik doosi aeglase tõstmisega tunduvalt (üle kümne korra) suurendada. Pikaajalisel süstemaatilisel kokkupuutel võivad arseeniühendid põhjustada halvaloomuliste kasvajate, eelkõige naha- ja kopsuvähi teket (Kapaj *et al.* 2006). Väga väikestes kogustes pidurdab arseen oksüdatsiooniprotsesse organismis ja intensiivistab vereloomet ning on näidustatud organismi üldise kurnatuse puhul (Karik, Truus 2003: 452-453). Arseenimürgistuse oht ähvardab meid ka nüüdisajal. Ühes tonnis kiviõetuhas on umbes 500 g arseeni. Tuhahunnikust viivad happevihmad arseeniühendeid aineringsse (Karik 2004). Fossiilkütuste põletamisel satuvad arseeniühendid tolmtuhana õhku, mida sisse hingame (Ng *et al.* 2003).

2. RASKMETALLIDE AKUMULEERUMINE SEENTES

2.1 Seente bioakumulatsioon

Seentel on looduses oluline osa orgaanilise aine lagundajatena. Looduses kasvavaid seeni on kogutud ja kasutatud tuhandeid aastaid. Metsaseente ja kultiveeritud seente tarbimine on populaarne paljudes riikides (Cvetkovic *et al.* 2015).

Kolmandik kõikidest seeneliikidest, sealhulgas suurem osa söödavatest seentest, kuuluvad kandseente (*Basidiomycota*) hõimkonda, mida iseloomustab suguliste eoste paljunemine eoslava puhetunud tipmistel rakkudel eoskandadel ehk basiididel. Iga selline eoskand moodustab eostugedel ehk sterigmadel kaks või neli kandeost ehk basidiospoori, mis küpsedes liiguvad eostugede kaudu eoskandadest välja, misjärel paisatakse valminud eosed eemale spetsiaalse mehhanismi abil (nn. ballistopoori) (Holmberg, Marklund 2013: 19, Kalamees 2000, Kõljalg 2008).

Kandseente hulka kuulub umbes kolmandik kõigist seeneliikidest. Enamik nendest on mükoriisaseened ja saprotroofid. Ka suurem osa söögiseentest (riisikad, puravikud, pilvikud) kuuluvad nende hulka. Ökoloogiliselt on kandseened väga erineva elustrateegiaga organismid, ühed olulisemad surnud taimejäänuste, sealhulgas puidu lagundajad, puujuurte sümbiondid või parasiidid (Holmberg, Marklund 2013:20).

Erinevalt soontaimedest, millel võib kõrge metallikontsentratsioon esineda ainult kasvades pinnal, mille metallielementide sisaldus on suur, siis seened suudavad absorbeerida ja akumulierida viljakehadesse metallielemente ekstreemselt kõrgetes kontsentratsioonides isegi siis kui kasvupinnases on madal metallielementide sisaldus (Falandysz, Borovicka 2013, Giannaccini *et al.* 2012). Seentel on varieeruv ja spetsiifiline võime omastada erinevaid mikroelemente (metalle, poolmetalle ja halogeene) kasvupinnast ja neid oma viljakehades talletada. Seente bioakumulatsioonivõimet võivad mõjutada (Benbrahim *et al.* 2006, Falandysz, Borovicka 2013, Garcia *et al.* 2009, Melgar *et al.* 2009, Mleczek *et al.* 2013):

- 1) looduslikud tegurid (aluspinna geokeemia) ja elementide mobiilsus;
- 2) kasvukohtade keskkonna - , õhu- ja pinnasaaste;
- 3) seente eluviis – mükoriisa, saprotoof;
- 4) liigiomane spetsiifilisus.

Mitmes uuringus, mis käsitlevad seeni keskkonna bioindikaatoritena, ollakse seisukohal, et ühtegi kindlat seeneliiki ei saa pidada raskmetallide poolt tekitatud keskkonnasaaste täpseks näitajaks, kuid seene viljakehad võivad olla olulised analüüsimaaks erinevate alade saastatuse taset (Kalac 2000).

2.2 Mükoriisaseened

Looduses on organismidevahelistes toitumissuhetes väga laialt levinud mükotrofismi nähtus (Kalamees 2000: 286) – paljud seened elavad kooselus ehk sümbioosis roheliste taimede, enamasti puudega. Taimede peenematel juuretippudel on tihti ühismoodustis, kokkukasvanud kude, mis koosneb taime- ja seenerakkudest, mida nimetatakse seenjuureks ehk mükoriisaks. Mükoriisa abil areneb kooselu – seen saab taimelt suhkruid ja seen omakorda varustab puud vee ja mineraalainete, esmajoones lämmastiku, fosfori ja kaaliumiga. Tänu seeneniidistikule suureneb puu kontaktpind maaga kuni tuhat korda (Garcia *et al.* 2009) ja seega parandab seeneniidistik puude veevarustust (Korhonen 2011:7). Iga ruutmeeter metsamaad mahutab 100000 – 500000 mükoriisaga juuretippu (Anastasi *et al.* 2013, Holmberg, Marklund 2013: 16).

Enamus kandseente hulka kuuluvaid söögiseeni moodustavad puudega ektomükoriisat (Kõljalg 2008). Ektomükoriisa on domineeriv mükoriisavorm boreaalsetes okas- ja segametsades, paiguti ka ekvatoriaalsetes vihmametsades (Tedersoo 2009). Paljudel juhtudel on seeneliigid seotud ainult ühe puuliigiga (Kalamees 2000: 287), kuid enamus seeneliike võivad moodustada mükoriisat samaaegselt erinevate taimeliikidega (Ishida *et al.* 2007). Ektomükoriisaseente liigirikkust ohustavad kasvukohtade hävitamine ja fragmenteerumine, õhusaaste, liigne tallamine ja maaparandus (Tedersoo 2009).

2.2.1 Harilik kivipuravik (*Boletus edulis*)

Hõimkond: kandseened (*Basidiomycota*);

Sugukond: puravikulised (*Boletaceae*)

Perekond: kivipuravik (*Boletus*)

Harilik kivipuravik kasvab kuusikutes ja kuuse-segametsades, niisketes moreenpõhjaga palumetsades, kuuse mükoriisaseen. Kasvukohana eelistab metsaservi ning metsateede ja -radade ääri. Kübar on hele- kuni tumepruun, niiskena kleepuv, kuni 20 cm.. Torukesed algul valged, hiljem määrdunud- kuni väävelkollased, lõpuks oliivrohelistes, vabad või jalale sügav-nõgusalt kinnitunud. Poorid väikesed ja ümmargused. Jalg valkjas, helepruunikas või hallikas, ülaosas alati peene valge või helepruunika võrguga, kuiv, silinderjas-nuijas, kõrgus 5-20 cm ja läbimõõt 2-6 cm. Seeneliha on valge, kübaranaha all pruunikas, väga tihke ja kompaktne. Maitse mahe ja meeldiva pähklise lõhnaga (Kalamees, Lasting: 1974: 30, Kalamees, Liiv 2005:82)

2.2.2 Harilik kukeseen (*Cantharellus cibarius*)

Hõimkond: kandseened (*Basidiomycota*)

Sugukond: kukeseenelised (*Cantharellaceae*)

Perekond: kukeseened (*Cantharellus*)

Harilik kukeseen on väga sageli esinev, kasvades niisketes ja kuivades palu- ja segametsades, väheviljakal happelisel liivasel mullal kase mükoriisaseenena. (Kalamees, Liiv 2005: 56, Salo *et al.* 2007: 297). Seda seent peetakse üheks kõige paremaks söögiseeneks Põhja- Euroopas, Põhja Ameerikas, Aasias (Falandysz *et al.* 2012, Kemp 2002). Viljakeha 3-12 cm lai, lehterjas, vanema seene serv korrapäraselt laineline. Ülapind sile, matt, kollane, serv pikalt sisse rullunud. Alapinnal voldid kübaraga ühte värvi, harunenud, vallitaolised, pikalt jalale laskuvad. Jala pikkus 3-10 cm ja läbimõõt 0,5-1 cm, jalg on kübarast veidi heledam, aluse suunas ahenev. Seeneliha on vintske, kahvatukollane,

kreemikas, maitsetult mõnevõrra mõrkjas ja tugeva lõhnaga. Annab samal kohal saaki palju aastaid (Kalamees, Liiv 2005: 56, Salo, P. *et al.* 2007: 297). Ussitanud kukeseeni leiab üliharva, küll võivad seent mõnikord kahjustada suured oranži värvi mardikate vastsed - traatussid (Holmberg, Marklund 201: 59). Viimastel aastatel leitud korduvalt jõulude ajal, kannatab nõrku öökülmi (Kalamees, Liiv 2005: 56).

2.3 Saprootroofsed seened

Saprootroofid toituvad surnud orgaanilisest aineist ning on koos bakteritega looduses leiduva orgaanilise aine tähtsaimad lagundajad. Nende hulka kuulub enamik murul, heinamaal, lehtedel, kuuskede ja mändide all okkavaibal kasvavaid seeni (Holmberg, Marklund 2013: 16). Saprootroofsed seened toodavad ja eritavad substraati mitmesuguseid ensüüme, lagundades kõrgmolekulaarsed orgaanilised ühendid lihtsamateks, mida seenehüüfid saavad elutegevuses kasutada. Üldiselt on seened võimelised lagundama kõiki orgaanilisi materjale, kuid seeneliigi substraadivalik ehk see, millest ta on võimeline toituma, oleneb tema sünteesitavatest ensüümidest. Saprootroofsed seeneliigid on kohastunud lagundama taimede varisenud osi (lehed, käbid, okkad, viljad, õied, kooretükid, oksad), eelistades sageli kindla taimeliigi variseosa (Saar 2014: 8).

2.3.1 Arušampinjon (*Agaricus campestris*)

Hõimkond: kandseened (*Basidiomycota*)

Sugukond: šampinjonilised (*Agaricaceae*)

Perekond: šampinjon (*Agaricus*)

Arušampinjon eelistab kasvukohana enamasti põlluservi, rohtunud lagedaid paiku ja karjamaid, mõnikord võib massiliselt esineda hobusekoplites. Kübar on siidjas-matt või õrnalt peenesoomuseline, valge, vanalt kergelt pruunikas, kuni 20 cm. Eoslehekused on noorel seenel ilusad ereroosad, hiljem hallpunakad ja muutub vanematel seentel pruunikasmustaks. Jalg on kuni 8 cm pikk, algul seest täis, hiljem õhnes. Rõngas on õhuke

ja paremini näha noortel seentel, vanematel see tihti puudub. Seeneliha on valge ja muutub lõikel mõnikord nõrgalt roosakaks (Kalamees, Liiv 2005: 168).

2.3.2 Suur sirmik (*Macrolepiota procera*)

Hõimkond: kandseened (*Basidiomycota*)

Sugukond: šampinjonilised (*Agaricaceae*)

Perekond: sirmik (*Macrolepiota*)

Suur sirmik on hõredates rohtunud leht- ja okasmetsades, põõsastikes ning metsaservades, metsakarjamaadel ja aasadel, väheviljakatel muldadel kasvav saprotroofne seen. Eestis väga sage liik (Kalamees, Liiv 2005:176). Seenekübar on 10-30 cm lai, noorel seenel munakujuline, hiljem kumer, vanal seenel lamenev, keskel kõrgendik. Ülapind vatjas-kiuline, liivakarva, kaetud suurte hallikaspruunide soomustega. Eoslehekesed on tihedad, paiknevad vabalt, värvuselt valged. Jalg kuni 35 cm, ühtlase jämedusega, torujas, sibulja alusega, kogu pikkuses kaetud ebamäärase pruunide vöötidega. Rõngas on suur, kahekordne, lahtine (Kalamees, Liiv 2005:176). Seeneliha on valge, maitset mahe, meenutades mandlit ja lõhn on magusapoolne samuti mandlit meenutav (Salo, P. *et al.* 2007: 106). Vanematele viljakehadele tekivad eoslehekestele pruunid plekid, siis on nende korjamiseks liiga hilja (Holmberg, Marklund 2013:148).

3. MATERJAL JA METOODIKA

Käesolev bakalaureuse töö on kirjanduspõhine. Materjali otsingul kasutati kõige enam võtmelausena *heavy metals in edible mushrooms*, mida kombineeriti erinevate sõnade või sõnakombinatsioonidega (*trace elements, toxic elements, contaminated soil, wild-growing mushrooms, elemental composition, Boletus edulis, Cantharellus cibarius, Agaricus campestris, Macrolepiota procera*). Kirjanduse allikaid valides keskenduti perioodile 2000 – 2016. Otsingupiirkonnana kasutati sõna *Europe*. Materjale koguti ajavahemikul 12.10.2016 – 18.03.2017 teaduskirjandust koondavatest otsinguportaalidest EBSCO Discovery services (EDS), Google Scholar ja ResearchGate. Töö koostamisel kasutati programme MS Word 2010, MS Exel 2010, Fastart Dictionary Eng-Est 2010. Kogutud andmed süstematiseeriti seeneliikide, raskmetallide, saastetaseme järgi (saastumata ja saastatud ala).

4. ARUTELU

Mitmetest uuringutest ja ülevaadetest mikroelementide kontsentratsioonide kohta seente viljakehades selgub, et raskmetallide akumulatsioonitase on saprotroofsetel seeneliikidel võrreldes mükoriisaseentega üldjuhul kõrgem (Cocchi *et al.* 2006, Garcia *et al.* 2009, Kalac, Svoboda 2000, Kalac 2010). Eelmainitud uurimustest erineb Petkovšek, Pokorny (2013) Sloveenia saastepiirkonnas läbi viidud uurimus, kus see seaduspära kehtib plii sisalduse puhul, näiteks kaadmiumi puhul on mükoriisaseentel kõrgemad näitajad.

Mitmetes uuringutes, milles analüüsitakse viljakeha osasid eraldi, nähtub, et reeglina on seenekübaras (eriti eoslaval) (Kalac 2000) olevad metallikontsentratsioonid kõrgemad, kui seenejalas (Carcia *et al.* 2009, Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012, Kalac 2000, Malinowska *et al.* 2004, Melgar *et al.* 2009, Širic *et al.* 2016a, Zsigmond *et al.* 2015). Metallielementide tase looduslike seente viljakehades on oluliselt mõjutatud mütseeli vanusest ja viljakeha moodustumise ajast (Melgar *et al.* 2009). Kõrgem kontsentratsioonitase noortes seene viljakehades on seletatav metallielementide transpordiga seeneniidistikust ehk mütseelist viljakeha moodustumise alguses. Järgneval, viljakeha kasvamise perioodil metallikontsentratsioon väheneb (Campos *et al.* 2009, Chrastny 2007, Svoboda).

Enamik uurimusi edastab metallikontsentratsioonid seente viljakehade kuivmassist, on ka töid, kus analüüsimisel on kasutatud seente viljakehade värsket massi (Cocchi *et al.* 2005, Mirończuk-Chodakowska *et al.* 2013). Tulemused erinevad kontsentratsioonilt, kuid selgelt on näha erinevus kahe erineva eluviisiga seeneliigi metalliakumulatsiooni tasemes (Cocchi *et al.* 2005, Falandysz, Borovicka 2012). Saprotroofidel on elavhõbeda, kaadmiumi ja plii kontsentratsioon viljakehas oluliselt kõrgem kui mükoriisaseentel. Mükoriisaseentest eristub harilik kivipuravik, mille metallikontsentratsioonid, eriti kaadmiumi ja elavhõbeda, võivad olla sama kõrged kui saprotroofidel (Cocchi *et al.* 2005). Mitmetest uuringutest nähtub, et harilik kivipuravik (ja väga paljud teised liigid puravikuliste (*Boletaceae*) sugukonnast) on väga head raskmetallide akumulatsioonijad (Falandysz *et al.* 2014, Melgar *et al.* 2009, Širic *et al.* 2016a, 2016b). Kui harilik kivipuravik kasvab saastatud või kõrge saastekoormusega

piirkonnas, võib raskmetallide kontsentratsioon seene viljakehas olla väga kõrge (Frankowska *et al.* 2009, Melgar *et al.* 2009, Petkovšek, Pokorny 2012, Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012).

4.1 Elavhõbeda akumulatsioon

Elavhõbe on element, mis tavaliselt väga efektiivselt akumulkeerub paljude looduslike seente viljakehades, isegi kui elavhõbeda kontsentratsioon on kasvupinnases väike (Falandysz, Borovicka 2012). Mitmete looduslike seente elavhõbedasisaldus on suurusjärgu võrra kõrgem kui puuviljadel, köögiviljadel või teraviljadel (Kalac, Svoboda 2000).

Mitmetest uuringutest nähtub, et seeneliikidest on eriti kõrge elavhõbeda akumulatsioonivõime hariliku kivipuraviku ja suure sirmiku viljakehadel (Falandysz *et al.* 2003, Kalac, Svoboda 2000, Melgar *et al.* 2009). Elavhõbeda kontsentratsioonid harilikus kivipuravikus ulatusid 1.9 mg/kg kuni 2.39 mg/kg saastumata aladel ja 3.3 mg/kg kuni 4.9 mg/kg saastatud aladel (tabel 2, tabel 3) (Frankowska *et al.* 2009, Melgar *et al.* 2009, Širic *et al.* 2016a, 2016b).

Harilik kukeseen on väga väikese elavhõbeda akumulereerimisvõimega võrreldes hariliku kivipuraviku ja suure sirmiku viljakehades esineva elavhõbeda kontsentratsioonitasemega. Erinevatest uuringutest nähtub, et see on väga madal, 0.0027 kuni 0.48 mg/kg saastumata aladel (Drewnowska, Falandysz 2014, Melgar *et al.* 2009). Elavhõbeda madal akumulatsioonivõime aga ei kehti sellisel juhul (tabel 2), kui harilik kukeseen kasvab kõrge saastekoormusega alas.

Slovakkias, kus on Kesk-Euroopa suurima elavhõbedasaastega piirkond, on selle aine kontsentratsioon uuringus analüüsitud hariliku kukeseente viljakehades 0.4 kuni 146 mg/kg, keskmiselt 20 mg/kg (Arvay *et al.* 2014).

Tabel 2. Elavhõbeda kontsentratsioon saastatud alade seente viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	10-20	30-...	Allikad
Arušampinjon			•				Melgar <i>et al.</i> 2009
Harilik kivipuravik			•				Frankowska <i>et al.</i> 2009 Melgar <i>et al.</i> 2009
Harilik kukeseen						•	Arvay <i>et al.</i> 2014
Suur sirmik		•	•	•	•	•	Arvay <i>et al.</i> 2014 Melgar <i>et al.</i> 2009

Tabel 3. Elavhõbeda kontsentratsioon saastumata/vähese saastatusega alade seente viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	10-15	Allikad
Arušampinjon		•				Siric <i>et al.</i> 2016a
Harilik kivipuravik		•	•			Giannaccini <i>et al.</i> 2012 Siric <i>et al.</i> 2016a, 2016b
Harilik kukeseen	•					Drewnowska, Falandysz 2014 Falandysz <i>et al.</i> 2012 Melgar <i>et al.</i> 2009
Suur sirmik	•	•	•	•		Giannaccini <i>et al.</i> 2012 Gucia <i>et al.</i> 2013 Kojta <i>et al.</i> 2016 Siric <i>et al.</i> 2016a

Eoslava on sirmikute ja puravike morfoloogias see osa viljakehast, mis sisaldab eriti palju elavhõbedat võrreldes ülejäänud viljakehaga. Eosed on eoslaval see spetsiifiline koht kuhu elavhõbe akumulatsioon koguneb kõige rohkem (Falandysz *et al.* 2007), sest seal on rohkem elavhõbedat siduvaid proteiine ja ensüüme, kui ülejäänud viljakehas (Melgar *et al.* 2009). Arvay (*et al.* 2014) uuringu tulemusena oli suure sirmiku viljakehades väga kõrge elavhõbeda kontsentratsioon saastunud aladel, vahemikus 1.2 kuni 144 mg/kg (tabel 3). Giannaccini *et al.* (2012) töös, mis on läbi viidud saastumata aladel, on suure sirmiku viljakehades elavhõbeda kontsentratsioonid samuti kõrged, vahemikus 1.4 kuni 4.0 mg/kg (tabel 3), mis viitab selle seeneliigi harukordsele võimele omastada kasvupinnasest tohtul hulgal elavhõbedat (lubatud tase vt tabel 1).

Nagu eelnevalt mainitud, ja paljud uuringud näitavad, on saprotroofide elavhõbeda akumulatsioonivõime mitmeid kordi kõrgem, kui mükoriisaseentel, mis on arvatavalt tingitud nende erinevast eluviisist (Arvey *et al.* 2014, Giannaccini *et al.* 2016, Melgar *et al.* 2009, Širic *et al.* 2016a).

4.2 Kaadmiumi akumulatsioon

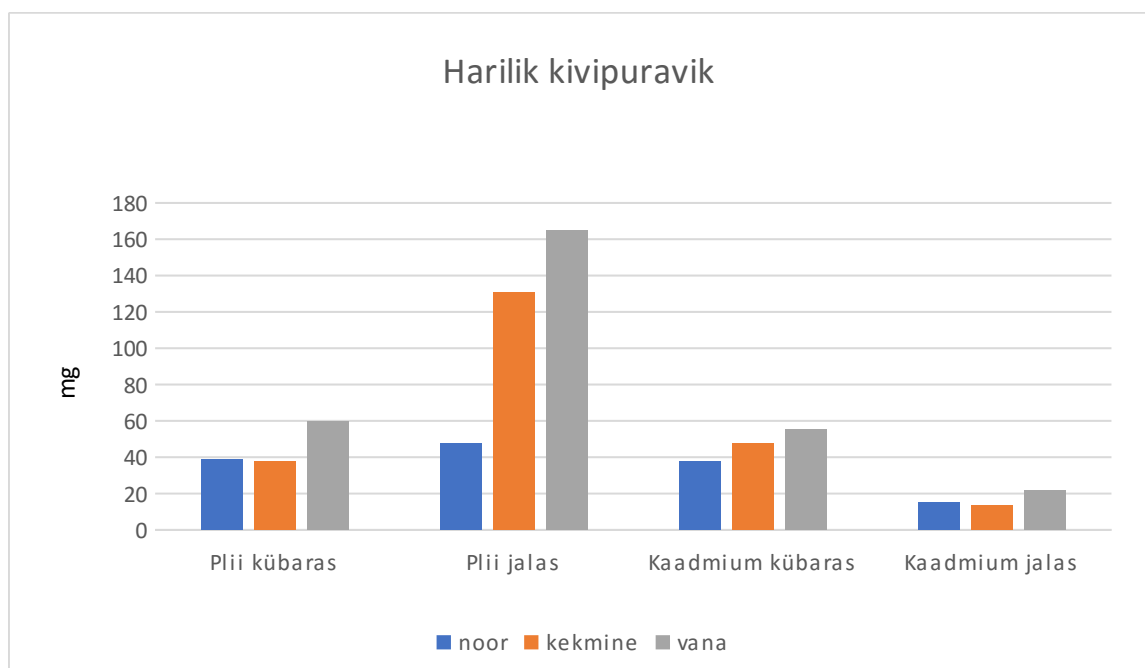
Mitmetest uuringutest nähtub, et harilik kivi puravik on edukas kaadmiumi akumulatsioon (Brzezicha-Cirocka *et al.* 2016, Frankowska *et al.* 2009, Giannaccini *et al.* 2012, Komarek *et al.* 2007). Saastumata või vähese saastatusega aladel on kaadmiumi kontsentratsioon keskmiselt 0.31 mg/kg (Cvetkovic *et al.* 2015) kuni 4.62 mg/kg (Zsigmond *et al.* 2015). Saastunud ja püsiva saastega piirkonnas (kaevandussaaste piirkonnas) kasvavates hariliku kivi puraviku viljakehades võib kaadmiumi kontsentratsioon olla keskmiselt 2.83 mg/kg (Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012) kuni 23.5 mg/kg, maksimumväärtus 33.5 mg/kg (Petkovšek, Pokorny 2012).

Tabel 4. Kaadmiumi kontsentratsioon saastatud alade seente viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	10-25	Allikad
Arušampinjon			•	•		Petkovšek, Pokorny 2012 Schlecht, Säumel 2015
Harilik kivi puravik			•	•	•	Brzezicha-Cirocka <i>et al.</i> 2016 Frankowska <i>et al.</i> 2009 Komarek <i>et al.</i> 2007 Petkovšek, Pokorny 2012 Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012
Harilik kukeseen		•	•			Brzezicha-Cirocka <i>et al.</i> 2016 Falandysz, Drewnowska 2015 Petkovšek, Pokorny 2012
Suur sirmik				•	•	Petkovšek, Pokorny 2012 Schlecht, Säumel 2015

Sloveenias tehtud uuringu tulemused näitavad, et kaadmiumisisaldus hariliku kivipuraviku viljakehas võib ka saastumata piirkonnas (mäestik) olla kõrgem kui konkreetse saastusega alal vastavalt 5.22 mg/kg mäestikus ja 2.83-3.23 mg/kg saastepiirkonnas (Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012). Arvatavasti on põhjus mäestikupiirkonna kasvupinnase madalas pH tasemes. Enamik raskmetalle on peaaegu lahustumatud neutraalsetes ning kergelt happelistes tingimustes. Happelistes muldades on aga raskmetallid mobiilsemad ja taimedele ja mikroorganismidele kergemini omastatavamad (Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012).

Tšehhi teadlaste uurimuses (Komarek *et al.* 2007), mis on läbi viidud alal, kus esineb pliisulatusahjudest tulenev saaste, on kaadmiumikontsentratsioon hariliku kivipuraviku seenekübaras palju kõrgem, võrreldes seenejalaga (Falandysz *et al.* 2011), ulatudes vanemates seente viljakehades 55.2 mg/kg kübaras ja 21.5 mg/kg seenejalas. Vastupidine olukord on näha hariliku kivipuraviku erinevas vanuses viljakehade erinevates osades joonisel 1, kus plii kontsentratsioon on kõrgem seenejalas ja madalam seenekübaras.



Joonis 1. Plii ja kaadmiumi kontsentratsioon (mg/kg kuivaines) hariliku kivipuraviku (*Boletus edulis*) erinevas vanuses viljakehade erinevates osades (Komarek *et al.* 2007)

Erinevalt hariliku kivipuraviku viljakehadest on kaadmiumi akumulatsioonivõime teisel mükoriisaseenel, harilikul kukeseenel väga madal. Saastumata ja vähese saastekoormusega aladel on kaadmiumi kontsentratsioonitase 0.20 mg/kg (Drewnowska, Falandysz 2014) kuni 0.82 mg/kg kohta (Garcia *et al.* 2009).

Petkovšek, Pokorny (2012) uuringu kohaselt võib saastatud alal kasvanud hariliku kukeseene viljakehadesse ka rohkem kaadmiumi akumuleeruda, maksimaalselt 5.5 mg/kg , jäädes vahemikku 1.25 mg/kg kuni 3.14 mg/kg kohta (tabel 4.). Mitmetest uuringutest nähtub, et harilik kukeseen, võrreldes hariliku kivipuraviku, arušampinjoni ja suure sirmikuga on üldiselt kõige madalama kaadmiumi akumulatsioonivõimega nii saastatud kui saastumata aladel (tabel 4, tabel 5).

Tabel 5. Kaadmiumi kontsentratsioon saastumata/vähese saastatusega alade seente viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	Allikad
Arušampinjon	•		•		Siric <i>et al.</i> 2016a Zsigmond <i>et al.</i> 2015
Harilik kivipuravik	•	•	•		Cvetkovic <i>et al.</i> 2015 Giannaccini <i>et al.</i> 2012 Bzezicha-Cirocka 2016 Mirończuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013 Širic <i>et al.</i> 2016a, 2016b Zsigmond <i>et al.</i> 2015
Harilik kukeseen	•				Cvetkovic <i>et al.</i> 2015 Drewnowska, Falandysz 2014 Falandysz <i>et al.</i> 2012 Mirończuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013 Ouzouni <i>et al.</i> 2007, 2009 Paraskevi <i>et al.</i> 2009 Zsigmond <i>et al.</i> 2015
Suur sirmik	•	•	•		Gucia <i>et al.</i> 2013 Kojta <i>et al.</i> 2016 Mirończuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013 Siric <i>et al.</i> 2016a Zsigmond <i>et al.</i> 2015

Kaks saprotroofset seeneliiki -arušampinjon ja suur sirmik on kaadmiumi akumulaaatorid, olenemata sellest kas nad kasvavad saastunud või saastumata alal (tabel 4, tabel 5). Kaadiumi kontsentratsioon saastumata piirkonnas võib nende kahe saprotroofse seeneliigi viljakehades jääda isegi alla 1 mg/kg kohta (arušampinjon 0.76 mg/kg (Zsigmond *et al.* 2015) ja suures sirmikus vastavalt 0.56 mg/kg (Kojta *et al.* 2016)).

Üldiselt on need seeneliigid väga head kaadmiumi akumulatsioonijad ka saastumata aladel - arušampinjon 2,67 mg/kg (Širic *et al.* 2016a) ja suur sirmik 0,63 kuni 4,7 mg/kg (Gucia *et al.* 2013). Saastekoormusega aladel võib kaadmiumi kontsentratsioon mõlema seeneliigi viljakehades olla väga kõrge, suurel sirmikul maksimaalselt 47.3 mg/kg kohta, vahemikus 6.68 mg/kg kuni 12.7 mg/kg ja arušampinjoni kaadmiumikontsentratsioon 2.42 mg/kg kuni 8.93 mg/kg (Petkovšek, Pokorny 2012).

4.3 Plii akumulatsioon

Plii kontsentratsioonid hariliku kivipuraviku ja hariliku kukeeseenepuhul jäävad saastumata aladel seene viljakehades madalale tasemele, alla 1 mg/kg. Saastekoormusega piirkonnas akumulatsioonivad mõlemad liigid pliid väga hästi, 0,76 mg/kg kuni 5,22 mg/kg (tabel 6) (Petkovšek, Pokorny 2012, Sembratowicz, Rusinek-Prystupa 2012).

Tabel 6. Plii kontsentratsioon saastatud alade seente viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	10-15	15- ...	Allikad
Arušampinjon				•	•		Petkovšek, Pokorny 2012 Schlecht, Säumel 2015
Harilik kivipuravik	•		•	•		•	Komarek <i>et al.</i> 2007 Petkovšek, Pokorny 2012 Sembratowicz, Rusinek- Prystupa 2012
Harilik kukeseen	•	•	•				Falandysz, Drewnowska 2015 Petkovšek, Pokorny 2012 Sesli <i>et al.</i> 2008
Suur sirmik					•	•	Petkovšek, Pokorny 2012 Schlecht, Säumel 2015

Komarek *et al.* (2007) uuringu tulemusena on hariliku kivipuraviku viljakehade erinevate osade pliikontsentratsioon väga kõrge. Uuringuala on tugeva tööstussaastekoormusega (metallisulatusahjud) ja pliisisaldus vanema seene seenekübaras on 59,6 mg/kg ja seenejas 165 mg/kg (joonis 1). Noorema ja keskmise vanusega seenes on samuti pliisisaldus suurem seenejas, mis arvatavalt tuleneb pliielemendi vähesest mobiilsusest ja kiirest akumulatsioonist seenejas. Sellest võib järeldada, et atmosfäärist tingitud saaste (sulatusahjude tolmuosade) on vähem olulisem ja suurema osa pliielemente omastab seen kasvupinnasest (*Ibid*: 9).

Tabel 7. Plii kontsentratsioon saastumata/ vähesaastatusega alade viljakehades (mg/kg kuivaines)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	Allikad
Arušampinjon			•		Garcia <i>et al.</i> 2009
Harilik kivipuravik	•				Cvetkovic <i>et al.</i> 2015 Garcia <i>et al.</i> 2009 Mironczuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013 Širic <i>et al.</i> 2016b
Harilik kukeseen	•				Drewnowska, Falandysz 2014 Cvetkovic <i>et al.</i> 2015 Garcia <i>et al.</i> 2009 Falandysz <i>et al.</i> 2012 Mironczuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013
Suur sirmik	•	•	•	•	Chodakowska <i>et al.</i> 2013 Garcia <i>et al.</i> 2009 Gucia <i>et al.</i> 2013 Kojta <i>et al.</i> 2016 Mironczuk-Chodakowska <i>et al.</i> 2013

Saprotoofsed seened on väga head pli akumulatsioonijad. Olenemata kasvukoha saastetasemest on pli kontsentratsioonid kõrged, nii saastatud alade seente viljakehades kui ka saastamata või vähesaastatusega alade seente viljakehades (tabel 6, tabel 7). Eraldi võib siin välja tuua saastealal kasvava suur sirmiku, milles pli maksimumkontsentratsioon on 171 mg/kg kohta (keskmiselt on pliikontsentratsioon 53,8 mg/kg); samas arušampinjoni keskmine pliikontsentratsioon on 13,6 mg/kg (Petkovšek, Pokorny 2012).

4.4 Arseeni akumulatsioon

Tavaliselt on arseeni kontsentratsioon söögiseentes alla 1 mg/kg kuivaines (Kalac 2009). Komarek (*et al.* 2007) uurimus suure saastekoormusega alalt näitab, et harilik kivipuravik (tabel 8) akumuleerib efektiivselt arseeni, keskmiselt 3,13 kuni 7,54 mg/kg kohta.

Tabel 8. Arseeni kontsentratsioon saastatud alade seente viljakehades (mg/kg kuivmaterjalis)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	Allikad
Arušampinjon					
Harilik kivipuravik			•		Komarek <i>et al.</i> 2007
Harilik kukeseen					
Suur sirmik					

Svoboda, Chrastny (2008) uuringu tulemusest nähtub, et kõrgemad kontsentratsioonid (tabel 9) on saprotroofsetel seeneliikidel ehkki tegemist on saastamata aladega, arušampinjonil keskmiselt 2,6 mg/kg ja suure sirmikul keskmiselt 3,02 mg/kg. Arseeni kontsentratsioon saastamata alal hariliku kivipuraviku viljakehades on keskmiselt 2,42 mg/kg. Kõige väiksemad kontsentratsioonid esinesid hariliku kukeseene (tabel 9) viljakehades olles 0,1 kuni 0,8 mg/kg kohta.

Tabel 9. Arseeni kontsentratsioon saastumata/vähese saastatusega alade seente viljakehades (mg/kg kuivmaterjalis)

Liik	<1	1-2	2-5	5-10	Allikad
Arušampinjon			•		Svoboda, Chrastny 2008
Harilik kivipuravik	•		•		Giannaccini <i>et al.</i> 2012 Melgar <i>et al.</i> 2014 Širic <i>et al.</i> 2016b
Harilik kukeseen	•				Ouzouni <i>et al.</i> 2009 Svoboda ja Chrastny 2008 Melgar <i>et al.</i> 2014
Suur sirmik			•		Giannaccini <i>et al.</i> 2012 Svoboda, Chrastny 2008

Samas ei saa arseeni akumulatsiooni kohta selles töös väga suuri üldistavaid järeldusi teha, kuna selles töös vaadeldud seeneliikide kohta oli arseenisisaldust vähe uuritud, eriti saastatud aladel.

Uuringutest nähtub, et seentel on omadus mullast raskmetalle akumuloida märkimisväärselt suurtes kogustes isegi siis, kui nad kasvavad mittedaastunud nõ rohelistel aladel, mis on vabad inimtekkelisest saastest (Isildak *et al.* 2007, Falandysz, Borovicka 2013). Metallielementide akumuloidumisel on kõige olulisemad liigispetsiifilisus ja kasvukoha saastekoormus (Benbrahim *et al.* 2006, Garcia *et al.* 2009, Falandysz *et al.* 2011).

Enamik uurimusi ei analüüsi seene viljakehasid erinevas vanuses, sest seene vanus raskmetallide akumulatsioonis ei ole nii määrav, kui liigi ökoloogia. Tšehhi uuringust (Komarek *et al.* 2007) nähtub, et plii ja kaadmiumi kontsentratsioon vanemates hariliku kivipuraviku viljakehades on tunduvalt kõrgem kui noortes viljakehades.

KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös selgus, et raskmetallide akumulatsioon töös käsitletud looduslikes söögiseentes erineb, olles peamiselt mõjutatud seeneliikide erinevast ökoloogiast, uuritavast seene viljakeha osast ja kasvukoha saastatuse tasemest. Saprotroofsed seened arušampinjon ja suur sirmik osutusid üldjuhul paremateks raskmetallide akumulaatoriteks isegi vähesaastatud aladel. Erandiks osutus mükoriisaseen harilik kivipuravik, mille viljakehade elavhõbeda, plii ja kaadmiumi kontsentratsioonid saastekoormusega alal kasvades olid sama kõrged kui saprotroofidel.

Neljast, töös käsitletud seeneliigist oli üldiselt kõige madalama raskmetallide kontsentratsioonitasemega harilik kukeseen. Kuid suure saastekoormusega aladel võib ka see seeneliik olla väga hea kaadmiumi ja plii ning ülihea elavhõbeda akumulaator. Kõrge elavhõbedasaastuse piirkonnas oli hariliku kukeseene viljakeha elavhõbedasisaldus keskmiselt 20 korda kõrgem, kui saastumata alal.

Antud töös selgus samuti, et üldiselt on raskmetallide kontsentratsioon seenekübaras kõrgem, kui seenejalas. Kõige paremini kogub endasse raskmetalle eoslava.

Töös kasutatud erinevate uurijate andmeid võrreldes võib järeldada, et looduslike söögiseente toiduks tarvitamine on üldjuhul ohutu, kui need on korjatud saastamata aladelt, kuid ka siin võib olla erandeid. Saastekoormusega aladel kasvavad söögiseened võivad viljakehadesse akumulierida raskmetalle sellises kontsentratsioonis, mis võib nende tarbimisel kujutada ohtu inimese tervisele.

Eestis on looduses kasvavate seente korjamine ja toiduks tarvitamine endiselt väga populaarne. Seepärast oleks vajalik ka meil sellekohane uurimus läbi viia, et saada ülevaade meie looduses kasvavate ja enim toiduks tarvitavate seente raskmetallide kontsentratsioonidest.

SUMMARY

Fungi form an exceptionally diverse group of organisms, which are ubiquitous in nature and play an important role in forest ecosystems. They are directly involved in recycling energy and nutrients and they affect plant communities through mycorrhizal symbiosis.

Mushrooms are also a popular food. Wild edible mushrooms have been collected and consumed by people for thousands of years.

Environmental pollution is one of the most serious problems in industrialized countries. Mushrooms are known to accumulate high concentrations of toxic heavy metals, both in unpolluted and polluted areas. The content of metallic elements in many mushroom species is considerably high.

This work compared the results of different studies done in Europe on mercury, cadmium, lead and arsenic concentrations in *Boletus edulis*, *Cantharellus cibarius*, *Agaricus campestris* and *Macrolepiota procera* fruiting bodies. Focus was on studies from the years 2000-2016.

This work demonstrated that accumulation of heavy metals in wild edible mushrooms differs, being affected by fungal species of different ecology and habitat pollution levels. Generally, higher concentration of the metallic elements was found in the cap for all mushroom species than stipes.

Metal contents in saprophytic fungi are generally higher in comparison with mycorrhizal. *Boletus edulis* proved to be an exception in mycorrhizal mushrooms: it accumulated heavy metals at very high levels. The *Agaricus campestris* and the *Macrolepiota procera* accumulate high levels of cadmium and mercury even in unpolluted and mildly polluted areas. The lowest heavy metal concentrations were in *Cantharellus cibarius*, but when it grows in high pollution areas, the concentration of heavy metals could be an average of twenty times higher than in the uncontaminated areas.

Based on studied results, edible mushrooms are generally safe for consumption when they are picked from uncontaminated areas, but there are exceptions to this rule. Therefore it is very important to know the area, where mushrooms are picked.

KASUTATUD ALLIKAD

1. **Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M., Sulaymon, A.H.** (2014). Biosorption of heavy metals: A Review. – *Journal of Chemical Science and Technology*, Vol.3 Iss. 4:74-102
2. **Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V.S., Bondili, J.S., Suryanarayana, V., Venkateshwar, P.** (2007). Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. – *African Journal of Biotechnology* Vol. 6 (25): 2924-2931
3. **Anastasi, A., Tigini, V., Varese, G.V.** (2013). Chapter 2: The bioremediation potential of different ecophysiological groups of fungi. – *Fungi as Bioremediators, Soil Biology* 32.
4. **Arvay, J., Tomas, J., Hauptvogel, M., Kopernicka, M., Kovacik, A., Bajcan, D., Massanyi, P.,** (2014). Contamination of wild-grown edible mushrooms by heavy metals in a former Mercury-mining area. - *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49: 815-827
5. **Benbrahim, M., Denaix, L., Thomas, A-L., Balet, J., Carnus, J-M.** (2006). Metal concentrations in edible mushrooms following municipal sludge application on forest land. - *Environmental Pollution* 144: 847-854
6. **Brzezicha-Cirocka, J., Medyk, M., Falandysz, J., Szefer, P.** (2016). Bio- and toxic elements in edible wild mushrooms from two regions of potentially different environmental conditions in eastern Poland. *Environ.- Sci. Pollut. Res.* 23:21517-21522
7. **Campos, J.A., Teiera, N.A., Sanches, C.J.** (2009). Substrate role in the accumulation of heavy metals in sporocarps of wild fungi. – *Biometals* 22: 835-841
8. **Gakwisiri, C., Raut, N., Al-saadi, A., Al-Aisri, S., Al-Ajmi, A., Member, I.** (2012). A critical review of removal of zinc from wastewater. – *Proceedings of the World Congress on Engineering 2012, Vol I WCE 2012, July 4 -6, London, U. K*
9. **Cocchi, L., Vescovi, L., Petrini, L.E., Petrini, O.** (2005). Heavy metals in edible mushrooms in Italy.- *Food Chemistry* 98: 277-284
10. **Cvetkovic, J.S., Mitic, V.D., Stankov-Jovanovic, V.P., Dmitrijevic, M.V., Nikolic-Mandic, D.** (2015). Elemental composition of Wild edible mushrooms from Serbia.- *Analytical Letters*, 48: 2107-2121
11. **Dembiras, A.** (2012). Concentrations of 21 metals in 18 species of mushrooms growing in the East Black Sea region. – *Food Chemistry* 75: 453-457
12. **Drenowska, M., Falandysz, J.,** (2014). Investigation on mineral composition and accumulation by popular edible mushroom common chanterelle (*Cantharellus cibarius*).- *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113: 9-17
13. **Falandysz, J., Borovicka, J.** (2013). Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks. - *Appl Microbiol Biotechnol* 97: 477-501
14. **Falandysz, J., Drewnowska, M.** (2015). Macro and trace elements in Common Chanterelle (*Cantharellus cibarius*) mushroom from the European background in Poland: Composition,

- accumulation, dietary exposure and data review for species.- *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 50: 374-387
15. **Falandysz, J., Drewnowska, M., Jarzyska, G., Zhang, D., Zhang, Y., Wang, J.** (2012). Mineral Constituents in Common chanterelles and Soils Collected from a High Mountain and Lowland Sites in Poland. - *J. Mt. Sci.* 9: 697-705
 16. **Falandysz, J., Frankowska, A., Jarzyska, G., Dryzalowska, A., Kojta, A. K., Zhang, D.** (2011). Survey on composition and bioconcentration potential of 12 metallic elements in King Bolete (*Boletus edulis*) mushroom that emerged at 11 spatially distant sites. - *Journal Of Environmental Science and Health. Part B* 46: 231-246
 17. **Falandysz, J., Krasinska, G., Pankavec, S., Nnorom, I.C.** (2014). Mercury in certain boletus mushroom from Poland and Belarus. - *Journal of Environmental Science and Health. Part B* 49:690-695
 18. **Falandysz, J., Widzicka, E., Kojta, A.K., Jarzyska, G., Drenowska, M., Dryzalowska, A., Danisiewicz-Czuprynska, D., Lenz, E., Nnorom, I.C.** (2012). Mercury in Common Chanterelles mushrooms: *Cantharellus* spp. Update. - *Food Chemistry* 133: 842-850
 19. **Frankowska, A., Ziolkowska, J., Bielawski, L., Falandysz, J.** (2009). Profile and bioconcentration of minerals by King Bolete (*Boletus edulis*) from the Plocka Dale in Poland. - *Food Additives and Contaminants Part B* 1:1-6
 20. **Garcia, M. A., Alonso, J., Melgar, M., J.,** (2009). Lead in edible mushrooms. Levels and bioaccumulation factors. - *Journal of Hazardous Materials* 167: 777-783
 21. **Giannaccini, G., Betti, L., Palego, L., Mascia, G., Schmid, L., Lanza, M., Mela, A., Fabbrini, L., Biondi, L., Lucacchini, A.** (2012). The trace element content of top-soil and wild edible mushroom samples collected in Tuscany, Italy. - *Environmental Monit Assess* 184: 7579-7595
 22. **Gucia, M., Grazyna, J., Kojta, A.K., Falandysz, J.** (2013). Temporal variability in 20 chemical elements content of Parasol Mushroom (*Macrolepiota procera*) collected from two sites over a few years. - *Journal of Environmental Science and Health. Part B* 47: 81-88
 23. **Holmberg, P., Marklund, H.** (2013). Põhjamaa seened. - *Kirjastus Varrak*, 242 lk
 24. **Ishida, T.A., Nara, K., Hogetsu, T.,** (2007). Host effects on ectomycorrhizal fungal communities: insight from eight host species in mixed conifer broadleaf forests. *New Phytologist* 174: 430-440
 25. **Isildak, O., Turkekul, I., Elmstas, M., Aboul-Enein, H.** (2007). Bioaccumulation of heavy metals in some wild-grown edible mushrooms. - *Analytical Letters*, 40(6). 1099-1116
 26. **Kalac, P., Svoboda, L.** (2000). A review of trace element concentrations in edible mushrooms. - *Food Chemistry* 69: 273-281
 27. **Kalac, P.,** (2010). Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000-2009. - *Food Chemistry* 122: 2-15
 28. **Kalamees, K.** (2000). Eesti seenestik. - *EPMÜ ZBI* 580 lk

29. **Kalamees, K., Lasting, V.** (1974). Eesti puravikulased. - *Kirjastus „Valgus“ Tallinn*, 48 lk
30. **Kalamees, K., Liiv, V.** (2005). 400 Eesti seent. Seenestaja käsiraamat. - *Eesti Loodusfoto*, 316 lk
31. **Komarek, M., Chrastny, V., Šichova, J.**, (2007). Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and soils originating from smelting area.- *Environmental International* 33: 677-684
32. **Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K., Bhattacharya, P.** (2006). Human health Effects From Chronic Arsenic Poisoning – A review. – *Journal of Environmental Science and Health Part A* Vol.41: 2399-2428
33. **Karik, H.** (2001). Biometallid. Mürkmetallid. - *Kirjastus Koolibri, Tallinn*, 64 lk
34. **Karik, H., Truus, K.** (2003). Elementide keemia. - *AS Kirjastus Ilo, Tallinn*, 607 lk
35. **Karik, H.** (2004). Mürkide kuningas ja kuningate mürk. - *Horisont* 3
36. **Kemp, K.** (2002). Heavy metals in edible mushrooms. - *International Journal of PIXE*, Vol. 12, Nos. 3 & 4: 117 – 124
37. **Korhonen, M.**, (2011). Metsa ja niiduseened. - *Kirjastus Varrak*, 160 lk
38. **Kõljalg, U.** (2008). Mükoloogia loengute konspekt. Riik Seened (Fungi). - <http://www.botany.ut.ee/lectures/mukoloogia/Muko.eksam.tekst.pdf>
39. **Malinowska, E., Szefer, P., Falandysz, J.**, (2004). Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badius*, from selected sites in Poland. - *Food Chemistry* 84: 405-416
40. **Melgar, M. J., Alonso, J., Garcia, M. A.**, (2009). Mercury in edible mushrooms and underlying soil. Bioconcentration factors and toxicological risk.- *Science of the Total Environment* 407: 5328-5334
41. **Melgar, M. J., Alonso, J., Garcia, M. A.**, (2014). Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushrooms supplements and growth substrates from Galicia (NW Spain).- *Food and Chemical Toxicology* 73:44 -50
42. **Mironczuk-Chodakowska, I., Socha, K., Witkowska, A.M., Zujko, M., Borawska, M. H.**, (2013). Cadmium and Lead in Wild Edible Mushrooms from the Eastern region of Poland's 'Green Lungs' – *Pol. J. Environ. Stud.* 6: 1759-1765
43. **Mleczek, M., Magdziak, Z., Golinski, P., Siwulski, M., Stuper-Szablewska, K.** (2013). Concentrations of mineral mushroom species growing in Poland and their effect on human health. - *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment* 12(2): 203-21
44. **Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A.** (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. – *Chemosphere* 52: 1353-1359
45. **Ouzouni, P. K., Petridis, D., Koller, W-D., Riganakos, K. A.** (2009). Nutritional value and metal content of wild edible mushrooms collected from West macedonia and Epirus, Greece.- *Food Chemistry* 115: 1575-1580

46. **Ouzouni, P. K., Veltsistas, P. G., Paleologos, E. K., Riganakos, K. A.,** (2007). Determination of metal content in wild edible mushroom species from region of Greece.- *Journal of Food Composition and Analysis* 20: 480-486
47. **Petkovšek, S. Al. S., Pokorny, B.** (2012). Lead and cadmium in mushrooms from the vicinity of two large emission sources in Slovenia.- *Science of the Total Environment* 443: 944-954
48. **Piire ületav õhusaaste** (2004). Koost. V. Liblik, K. Helen; Toim. M. Maasikmets, J. Valge – Keskkonnaministeerium. Tallinna Pedagoogikaülikooli Ökoloogia Instituut, Tallinn, 128 lk
49. **Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finnerman, R., Friedli, H., Leaner, J., Mason, R., Mukhejee, G., Stracher, G., Steerts, D.** (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources.- *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 5951–5964
50. **Püssa, T.** (2005). Toidutoksikoloogia.- *EPMÜ Halo Kirjastus*, 312 lk
51. **Rajeswari, T.R., Sailaja, N.,** (2014). National Seminar on Impact of Toxic metals, Minerals and Solvents leading to Environmental Pollution.- *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*.
52. **Reena, S., Neetu, G., Anurag, M., Rajiv, G.** (2011). Heavy metals and living systems: An overview. - *Indian Journal of Pharmacology Vol: 43: 246-253*
53. **Saar, H.** (2014). Sügisene sissevaade seenemaailma. - *Eesti Loodus* 9:8-13
54. **Salo, P., Niemelä, T., Salo, U.** (2007). Põhjala seeneraamat. - *Kirjastus Sinisukk*, 507 lk
55. **Sembratowicz, I., Rusinek-Prystupa, E.** (2012). Content of cadmium, Lead, and Oxalic Acid in Wild Edible Mushrooms Harvested Places with Different Pollution Levels. Original Research. – *Pol. J. Environ. Stud.* 6: 1825-1830
56. **Schlecht, M.T., Säumel, I.** (2015). Wild growing mushrooms for the Edible City? Cadmium and lead content in edible mushrooms harvested within the urban agglomeration of Berlin, Germany. - *Environmental Pollution* 204: 298-305
57. **Širic, I., Humar, M., Kasap, A., Kos, I., Mioc, B., Pohleven, F.,** (2016a). Heavy metal bioaccumulation by wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms. - *Environmental Science* 23: 18239-18252
58. **Širic, I., Žurga, P., Barić, D., Malencia Staver, M.** (2016b). Trace Element Content in the Edible Mushroom *Boletus edulis* Bull. Ex Fries. - *Agriculturae Conspectus Scientificus Vol. 80 No.4: 223-227*
59. **Sparks, L.D.** (2002). Environmental Soil Chemistry. Second Edition. - *California, Academic Press*, 352 lk
60. **Svoboda, L., Chrastny, V.** (2008). Levels of eight trace elements in edible mushrooms from a rural area. - *Food Additives and Contaminants* 25 (1): 51 – 58
61. **Zahir, F., Rizwi, S.J., Haq, S.K., Khan, R.H.** (2005). Low dose Mercury toxicity and human health. – *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 20: 351-360

62. **Tedersoo, L.** (2009). Mükoloogia loengute konspekt. Mükoriisa.
<http://www.botany.ut.ee/lectures/mukoloogia/BGBO.02.031/9%20loeng%20Mykoriisa.htm>
63. **Tchounwou, P.B., Yedjou, C.Y., Patlolla, A.K., Sutton, D.J.** (2014). Heavy metals Toxicity and the Environment. – molecular, clinical and Environmental Toxicology. - *Vol. 101 of the series Experientia supplementum 133-164*
64. **Wang, J., Chen, C.** (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. – *Biotechnology Advances 27: 195-226*
65. **Watras, C.J., Bloom, N.S.** (1992). Mercury and methylmercury in individual zooplankton: Implications for bioaccumulation. - *Limnology and oceanography 37: 1313-1318*
66. **Wuana, R. A., Okieimen, F. E.** (2011). Heavy metals in Contaminated soils: A Review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation.- *International Scholarly Research Network, ISRN Ecology, Article ID 402647:20 lk*

